

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-172850

(43)Date of publication of application : 18.06.2002

(51)Int.Cl. B41M 5/00
B41J 2/01

(21)Application number : 2000-372740 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 07.12.2000 (72)Inventor : KATO EISAKU
TSUBAKI YOSHINORI

(54) INK-JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink-jet recording sheet wherein the sheet can be kept from stains and the water resistance thereof can be improved with respect to a water-soluble dye, without developing bronzing, while the sheet is preserved after it is printed, and ink absorbing rates can be enhanced without developing bronzing.

SOLUTION: The ink-jet recording sheet has, on a supporting body, an ink absorbing layer containing at least two kinds of materials selected from the group consisting of fine inorganic particles, polyvinyl alcohol, a cationic polymer having a quaternary ammonium base, and a compound having, in its molecule, zirconium or aluminum atoms (excluding zirconium oxide and aluminium oxide).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-172850

(P 2 0 0 2 - 1 7 2 8 5 0 A)

(43) 公開日 平成14年6月18日 (2002.6.18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B41M 5/00		B41M 5/00	B 2C056
B41J 2/01		B41J 3/04	101 Y 2H086

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全21頁)

(21) 出願番号	特願2000-372740 (P 2000-372740)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成12年12月7日 (2000.12.7)	(72) 発明者	加藤 栄作 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	椿 義徳 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		F ターム (参考)	2C056 EA13 FC06 2H086 BA15 BA33 BA35

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 ブロンジングを悪化させることなく水溶性染料に対してプリント後の保存中の滲みや耐水性を改良し、またブロンジングを悪化させることなくインク吸収速度を改良したインクジェット記録用紙を提供する。

【解決手段】 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの少なくとも2種、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【特許請求の範囲】、

【請求項 1】 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第 4 級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの少なくとも 2 種、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第 4 級アンモニウム塩基または第 3 級アミノ基を有する繰り返し単位を少なくとも 2 種有するカチオン性ポリマー、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第 4 級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー、第 3 級アミノ基を有するカチオン性ポリマー、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、水酸基またはアミド基を有するカチオン性ポリマー、および分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット記録用紙に関し、特にインク吸収性が良好で、滲みの発生が少なく、高い発色濃度を与えるインクジェット記録用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、インクジェット記録は急速に画質が向上してきており、写真画質に迫りつつある。この様な写真画質をインクジェット記録で達成するために、記録用紙の面でも改善が進んでおり、高平滑性の支持体上に微粒子と親水性ポリマーからなる微小な空隙層を設けた空隙型の記録用紙は、高い光沢を有し、鮮やかな発色を示し、インク吸収性及び乾燥性に優れていることから最も写真画質に近いものの一つになりつつある。特に非吸水性支持体を使用した場合は、吸水性支持体に見られるようなプリント後のコックリング（しわ）がなく、高平滑な表面を維持できるためより高品位なプリントをすることができる。

【0003】 インクジェット記録は、一般に水溶性染料インクを用いる場合と顔料インクを用いる場合とに大き

く分けられる。顔料インクは画像の耐久性が高いが、画像状に光沢が変化しやすく写真画質のプリントを得にくく、水溶性染料インクを用いると画像の鮮明性が高く均一な光沢が得られ写真画質に匹敵するカラープリントが得られる。

【0004】 しかし、この水溶性染料は親水性が高いために滲みが発生したり耐水性が劣るという弱点がある。すなわち記録後に高湿下に長期間保存したりプリント面上に水滴が付着した場合に染料が滲みやすい。

【0005】 この問題を解決するためにカチオン性物質のような染料固着性物質を多孔質層中に添加しておくことが一般的に行われている。

【0006】 例えばカチオン性ポリマーを用いてアニオン性の染料と結合させ、強固に不動化する方法が好ましく用いられている。このようなカチオン性ポリマーとしては 4 級アンモニウム塩の重合物等があげられ、例えば、「インクジェットプリンター技術と材料」（株式会社シーエムシー発行 1998 年 7 月）や特開平 9-193532 号公報の従来技術に記載されている。

【0007】 また水溶性の多価金属イオンを予めインクジェット記録用紙中に添加しておき、インクジェット記録時に染料を凝集固着させて不動化させる方法も提案されている。

【0008】 しかしながら、かかるカチオン性ポリマーや水溶性多価金属イオンの添加により、滲みや耐水性を高めれば染料が凝集して表面で凝集しやすくなり画像表面が金属光沢状のブロンジング現象を起こしやすくなる。このブロンジングは一般にプリントを高湿状態で保管した場合に起きやすくなる。

【0009】 本発明者はこの点について更に検討した結果、特定のカチオン性ポリマーとジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する特定の化合物を含有させることでブロンジングを引き起こすことなく滲みや耐水性を改良することが出来ることを見いだした。

【0010】 ジルコニウム原子やアルミニウム原子を含有する化合物をインクジェット記録用紙に用いることは既に知られている。

【0011】 特開昭 55-53591 号、同 55-150396 号、同 56-867789 号、同 58-89391 号および同 58-94491 号には水溶性染料と結合して難溶性塩を形成する水溶性多価金属塩を添加したインクジェット記録用紙が記載されている。

【0012】 また、特開昭 60-67190 号、同 61-10484 号、および同 61-57379 号にはカチオン性ポリマーと水溶性多価金属塩を添加したインクジェット記録用紙が記載されている。

【0013】 特開昭 60-257286 号には塩基性ポリ酸化アルミニウム化合物を含有したインクジェット記録用紙が記載されている。

【0014】 また、特開平 10-258567 号には親

水性高分子と 4 A 族元素含有水溶性化合物を併用する方法が、特開平 10-309862 号には親水性高分子と多価カルボン酸にジルコニル化合物を併用する方法が開示されている。

【0015】さらに、ジルコニウム元素を含む化合物に関しては、特開平 4-7189 号に多孔性顔料と酸塩化ジルコニウム化合物を用いた方法が開示されている。該明細書には酸塩化ジルコニウム塩の添加により、比較的少量のバインダーで接着強度が得られ、画質向上が図れたと記載されている。

【0016】特開平 6-32046 号にはジルコニウム化合物をシリカと変性ポリビニルアルコールと組み合わせた方法が開示されている。

【0017】さらに、欧州特許 754,560 号には、水溶性バインダー、顔料、ジルコニウム化合物、カチオン性ポリマーを併用する特許が開示されている。

【0018】しかし、上記の先行技術には、本願で課題としているような、プリントのブロンジングを改良するという効果や記載がなく、場合によってはブロンジングを悪化させる場合もあることがわかった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ブロンジングを悪化させることなく水溶性染料に対してプリント後の保存中のしみや耐水性を改良したインクジェット記録用紙を提供することである。

【0020】本発明の他の目的は、ブロンジングを悪化させることなくインク吸収速度を改良したインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0022】1. 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第 4 級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの少なくとも 2 種、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0023】2. 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第 4 級アンモニウム塩基または第 3 級アミノ基を有する繰り返し単位を少なくとも 2 種有するカチオン性ポリマー、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0024】3. 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第 4 級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー、第 3 級アミノ基を有するカチオン性ポリマー、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化ア

ルミニウムを除く）を含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0025】4. 支持体上に、無機微粒子、ポリビニルアルコール、水酸基またはアミド基を有するカチオン性ポリマー、および分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

10 【0026】本発明を更に詳しく説明する。本発明のインクジェット記録用紙に用いられジルコニウム原子またはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）はその化合物自身は水溶性であっても非水溶性であっても良いがインク吸収層に均一に添加出来る物であればよい。

【0027】本発明で用いることの出来るジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含有する化合物は、無機酸や有機酸の単塩および複塩、有機金属化合物、金属錯体などのいずれであっても良い。

20 【0028】本発明で用いることの出来るジルコニウム原子を有する化合物の具体例としては、二フッ化ジルコニウム、三フッ化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩（例えばカリウム塩）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩やアンモニウム塩）、オクタフルオロジルコニウム酸塩（例えばリチウム塩）、フッ化酸化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヘキサクロロジルコニウム酸塩（例えばナトリウム塩やカリウム塩）、酸塩化ジルコニウム（塩化ジルコニル）、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、臭化酸化ジルコニウム、三ヨウ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、過酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、p-トルエンスルホン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硫酸ジルコニルナトリウム、酸性硫酸ジルコニル三水和物、硫酸ジルコニウムカリウム、セレン酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、酢酸ジルコニルアンモニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセテート、ビス（アセチルアセトナト）ジクロロジルコニウム、トリス（アセチルアセトナト）クロロジルコニウム、などが挙げられる。

50 【0029】これらのジルコニウム原子を含む化合物の

中でも、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましく、特に炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニルが最も好ましい。

【0030】本発明で用いることの出来るアルミニウム原子を有する化合物の具体例としては、フッ化アルミニウム、ヘキサフルオロアルミン酸（例えばカリウム塩等）、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム（ポリ塩化アルミニウム）、テトラクロロアルミン酸塩（例えばナトリウム塩等）、臭化アルミニウム、テトラブromoアルミン酸塩（例えばカリウム塩など）、ヨウ化アルミニウム、アルミン酸塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等）、塩素酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、リン酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、リン酸水素アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸珪酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセトネート）等を挙げることが出来る。

【0031】これらの中でも塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硫酸珪酸アルミニウムが好ましい。

【0032】上記ジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物は、インク吸収層を形成する塗布液に添加してから塗布乾燥しても良いし、多孔質層を一旦塗布乾燥した後のインク吸収層にオーバーコート法により添加しても良い。

【0033】上記ジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物をインク吸収層を形成する塗布液に添加する場合、水や有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に均一に溶解して添加すること、あるいはサンドミルなどの湿式粉砕法や乳化分散などの方法により微細な粒子に分散して添加することが出来る。インク吸収層が複数の層から構成される場合には、1層のみ添加してもよく、2層以上の層あるいは全ての層を形成する塗布液に添加することもできる。

【0034】また、多孔質インク吸収層を一旦形成した後、オーバーコート法により添加する場合には均一な溶液に溶解して添加するのが好ましい。

【0035】ジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物は、インクジェット記録用紙1m²当た

り、通常0.01～5g、好ましくは0.05～2g、特に好ましくは0.1～1gの範囲で用いられる。

【0036】上記化合物は2種以上を併用しても良く、この場合、ジルコニウム原子を含む化合物を2種以上併用することも、アルミニウム原子を含む化合物を2種以上併用することも、更には、ジルコニウム原子とアルミニウム原子を含む化合物を併用することもできる。

【0037】本発明のインクジェット記録用紙で用いる無機微粒子について説明する。無機微粒子としては従来インクジェット記録用紙で公知の各種の固体微粒子を用いることができる。

【0038】無機微粒子の例としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることが出来る。

【0039】上記微粒子は、1次粒子のままでバインダー中に均一に分散された状態で用いられることも、また、2次凝集粒子を形成してバインダー中に分散された状態で添加されても良いが、後者がより好ましい。

【0040】上記無機微粒子の形状は本発明では特に制約を受けず、球状、棒状、針状、平板状、数珠状の物であっても良い。

【0041】無機微粒子は、その1次粒子の平均粒径は3～30nmのものが好ましい。1次粒子の平均粒径が30nmを越える微粒子を使用した場合には記録用紙の光沢性が低下したり、あるいは表面での乱反射による最高濃度の低下が生じたりして鮮明な画像が得にくくなる。1次粒子の平均粒径の下限は特に限定されないが粒子の製造上の観点から概ね3nm以上、特に6nm以上が好ましい。

【0042】上記において微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0043】特に好ましい2次粒子以上の粒子を形成して多孔質インク吸収層を形成する場合、その粒子径は、20～100nmが好ましい。

【0044】本発明に係る無機微粒子としては、無機微粒子と少量の有機物（低分子化合物でも、高分子化合物でもよい）とからなる複合粒子でも、実質的には無機微粒子と見なす。この場合も乾燥被膜中に観察される最高次粒子の粒径をもってしてその無機微粒子の粒径とす

る。

【0045】上記無機微粒子と少量の有機物との複合粒子における有機物／無機微粒子の質量比は概ね 1/100～1/4 である。

【0046】本発明に係る無機微粒子としては、低コストであることや高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子であることが好ましく、シリカ、中でも気相法で合成されたシリカまたはコロイダルシリカがより好ましい。

【0047】また、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ及びアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等も用いることが出来る。

【0048】インク吸収層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録用紙 1m² 当たり、通常 3～30g、好ましくは 5～25g である。インク吸収層に用いられる無機微粒子とポリビニルアルコールの比率は質量比で通常 2:1～20:1 であり、特に 3:1～10:1 であることが好ましい。

【0049】無機微粒子の添加量に従いインク吸収容量も増加するが、カールやひび割れ等が悪化しやすいため、空隙率のコントロールにより容量を増加させる方法が好ましい。好ましい空隙率は 40～75% である。空隙率は選択する無機微粒子、バインダーの種類によって、あるいはそれらの混合比によって、またはその他の添加剤の量によって調節することができる。

【0050】ここでいう空隙率とは、空隙層の体積における空隙の総体積の比率であり、その層の構成物の総体積と層の厚さから計算で求められる。また空隙の総体積は、ブリストー測定による飽和転移量、吸水量測定などによって簡易に求められる。

【0051】次に本発明のインクジェット記録用紙の含有するポリビニルアルコールについて説明する。

【0052】本発明に用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0053】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が 1000 以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が 1500～5000 のものが好ましく用いられ、更に、ケン化度は 70～100% のものが好ましく、80～99.5% のものが特に好ましい。

【0054】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭 61-10483 号に記載されているような、第 1～3 級アミノ基や第 4 級アンモニウム基

を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0055】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0056】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して 0.1～10モル%、好ましくは 0.2～5モル%である。

【0057】アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平 1-206088 号に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭 61-237681 号、及び同 63-307979 号に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平 7-285265 号に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0058】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平 7-9758 号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平 8-25795 号に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0059】更に変性ポリビニルアルコールとして、シリル基で変性したポリビニルアルコールも本発明のポリビニルアルコールに含まれる。

【0060】また、ポリビニルアルコールは重合度、ケン化度や変性等の種類違いのものを 2 種類以上併用してもよい。

【0061】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層中には上記ポリビニルアルコール以外の親水性ポリマーを含有することが出来る。

【0062】そのような親水性ポリマーの例としては、例えば、ゼラチン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキ

シルメチルセルロース、ヒドロキシルエチルセルロース、デキストラン、プルラン等を挙げることが出来る。これらの親水性ポリマーはポリビニルアルコールに対して好ましくは0～50質量%、特に好ましくは0～20質量%の範囲で用いることが出来る。

【0063】次に本発明のインクジェット記録用紙に用いられるカチオン性ポリマーについて説明する。

【0064】本発明の請求項1のインクジェット記録用紙は、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの少なくとも2種を用いるものである。

【0065】ここで言う2種のカチオン性ポリマーはそのポリマーの組成において、繰り返し単位の組成が互いに異なるポリマーであり、単に重合度の異なるポリマーは含まれない。

【0066】また、繰り返し単位の組成自身は互いに同一であるがポリマーを構成するモル比が異なるような2種のカチオン性ポリマーも本発明の請求項1に含まれるが、第4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位自身の構造が異なるカチオン性ポリマーを2種以上併用することが好ましい。

【0067】本発明の請求項1に使用される第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの例としては、特開昭57-64591号に記載のグアニジル基を

有するカチオン性ポリマー、特開昭59-20696号に記載のジメチルジアリルアンモニウムクロライド、特開昭59-33176号に記載のポリアミンスルホン類、特開昭63-115780号の(メタ)アクリル酸アルキル第4級アンモニウム塩または(メタ)アクリルアミドアルキル第4級アンモニウム塩型カチオン性ポリマー、特開昭64-9776号および同64-75281号に記載のジメチルアリルアンモニウムクロライドとアクリルアミドの共重合ポリマー、特開平3-133686号に記載の繰り返し単位中に第4級窒素原子を2個以上含有するカチオン性ポリマー、特開平4-288283号に記載の第4級アンモニウム塩基を有するポリビニルピロリドン、特開平6-92010号および同6-234268号に記載の2級アミンとエピハロヒドリンとの反応により得られるカチオン性ポリマー、国際特許公開99-64248号に記載のポリスチレン型カチオン性ポリマー、特開平11-348409号に記載の2種以上のカチオン性基を有する繰り返し単位からなるカチオン性ポリマーなどを挙げることが出来る。

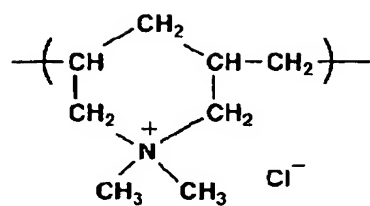
20 【0068】第4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示す。

【0069】

【化1】

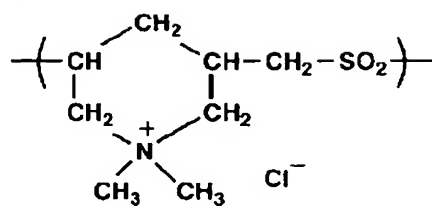
11

CM-1

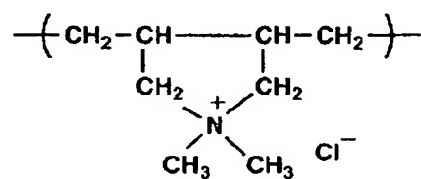


12

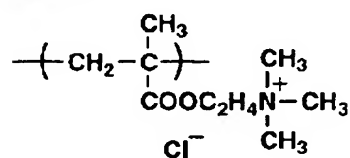
CM-2



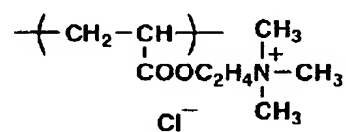
CM-3



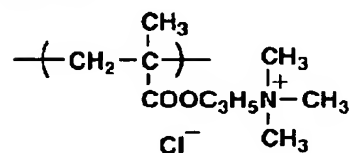
CM-4



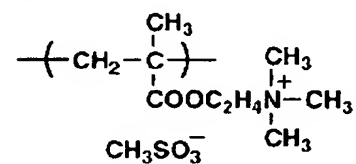
CM-5



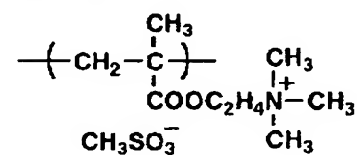
CM-6



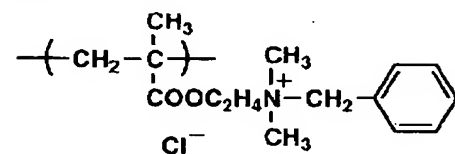
CM-7



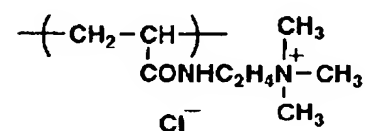
CM-8



CM-9

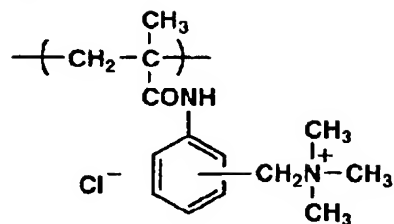


CM-10

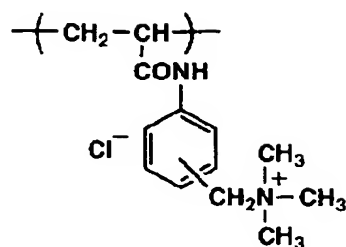


[0070]

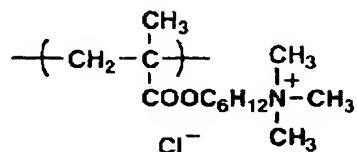
[化2]

CM-11¹³

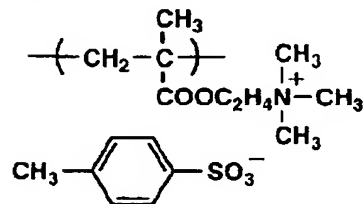
CM-12



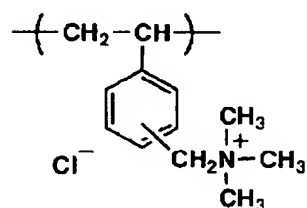
CM-13



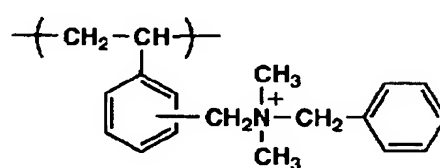
CM-14



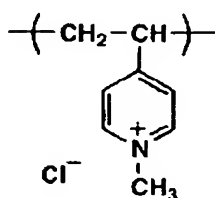
CM-15



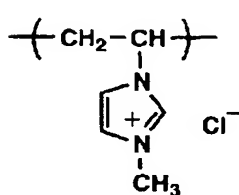
CM-16



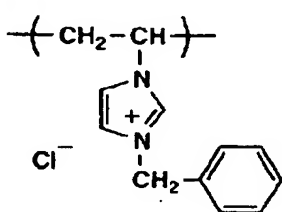
CM-17



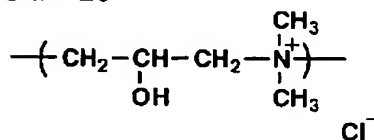
CM-18



CM-19



CM-20



【0071】請求項1に係るカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位の単独重合体または縮合物であってもよく、また第4級アンモニウム塩基または第3級アミノ基を有さない他の共重合可能な繰り返し単位との共重合物であってもよい。

【0072】共重合可能な繰り返し単位は共重合可能な不飽和結合を1または2以上有する単量体から誘導されるものであり、そのような単量体の具体例としては例え

ば以下の例を挙げることが出来る。

【0073】スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリルアミ

ド、ブタジエン、エチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、アクリルニトリル、N-ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、ジビニルベンゼン等。

【0074】第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが上記の共重合体の場合、第4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位はカチオン性ポリマーの比率は10モル%以上、特に20モル%以上であるのが好ましい。

【0075】本発明の請求項1に用いることの出来るカチオン性ポリマーの具体例としては以下の表1記載のポリマーを挙げることが出来る。

【0076】表中、CMは第4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位を表し、Q1、Q2、Q3は各々第4

級アンモニウム塩基を有さない繰り返し単位を表し以下の略号で示した。

【0077】ST：スチレン

MMA：メチルメタクリレート

EMA：エチルメタクリレート

NPMA：N-プロピルメタクリレート

NBA：N-ブチルメタクリレート

HEMA：ヒドロキシルエチルメタクリレート

AA：アクリルアミド

VP：N-ビニル-2-ピロリドン

また共重合の比率は表1の括弧内にモル%で示した。

【0078】

【表1】

ポリマー	CM	Q1	Q2	Q3	平均分子量
CP-1	CM-1(100)	—	—	—	2.3万
CP-2	CM-2(100)	—	—	—	1.6万
CP-3	CM-4(100)	—	—	—	1.2万
CP-4	CM-15(100)	—	—	—	4.3万
CP-5	CM-18(100)	—	—	—	2.0万
CP-6	CM-20(100)	—	—	—	3.5万
CP-7	CM-1(60)	AA(40)	—	—	9.3万
CP-8	CM-3(80)	AA(20)	—	—	7.6万
CP-9	CM-4(50)	MMA(50)	—	—	6.2万
CP-10	CM-9(40)	MMA(60)	—	—	2.9万
CP-11	CM-17(80)	EMA(20)	—	—	3.3万
CP-12	CM-4(50)	MMA(30)	EMA(20)	—	4.2万
CP-13	CM-4(45)	MMA(25)	EMA(20)	HEMA(10)	2.6万
CP-14	CM-4(45)	MMA(20)	EMA(20)	NPMA(15)	3.3万
CP-15	CM-15(60)	NBA(40)	—	—	6.6万
CP-16	CM-15(80)	EMA(10)	HEMA(10)	—	7.3万
CP-17	CM-15(70)	AA(10)	NPMA(20)	—	6.1万
CP-18	CM-18(80)	VP(20)	—	—	8.6万
CP-19	CM-18(80)	MAA(10)	EMA(10)	—	4.2万
CP-20	CM-18(50)	MAA(30)	EMA(10)	HEMA(10)	2.4万

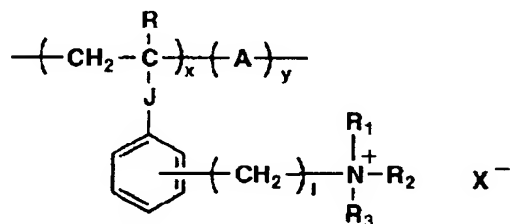
【0079】請求項1に係る上記2種以上のカチオン性ポリマーは3種以上を併用することもできる。2種併用するカチオン性ポリマーの使用量はそれぞれ質量比で全カチオン性ポリマーに対して20モル%以上であることが好ましい。また、3種併用する場合にはそれぞれが全カチオン性ポリマーに対して10%以上が好ましい。

【0080】請求項1に係るインクジェット記録用紙の中でも、少なくとも1種のカチオン性ポリマーが下記一般式(1)で表されるカチオン性ポリマーであり、少なくとも1種のカチオン性ポリマーが下記一般式(2)で表されるカチオン性ポリマーであることが好ましい。

【0081】

【化3】

一般式(1)



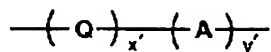
【0082】式中、Rは水素原子またはアルキル基を表す。R₁、R₂およびR₃はアルキル基またはベンジル基を表す。Jは単なる結合手または2価の有機基を表す。X⁻はアニオン基を表す。Aは分子中に第4級アンモニウム塩基を有さない繰り返し単位を表す。lは0~6の正数を表す。xは5~100、yは0~95(いずれもモル比)を表す。

【0083】

【化4】

17

一般式(2)



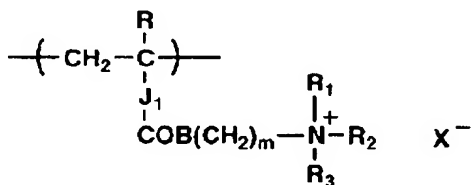
【0084】式中、Qは下記一般式(2A)、(2B)、または(3B)で表される繰り返し単位を表す。

【0085】Aは一般式(1)におけるAと同義である。 x' は5~100、 y' は0~95(いずれもモル比)を表す。

【0086】

【化5】

一般式(2A)



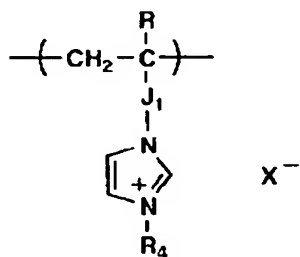
【0087】式中、R、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び X^- は一般式(1)の、R、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び X^- と同義である。

【0088】 J_1 は単なる結合手または2価の有機基を表す。Bは ---O--- または $\text{---NR}_5\text{---}$ (R_5 は水素原子、アルキル基、アリル基またはベンジル基を表す)。mは1~6の正数を表す。

【0089】

【化6】

一般式(2B)



18

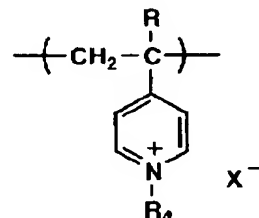
【0090】式中、R及び X^- は一般式(1)の、R及び X^- と同義である。 J_1 は一般式(2A)の J_1 と同義である。

【0091】 R_4 はアルキル基を表す。

【0092】

【化7】

一般式(2C)



【0093】式中、R及び X^- は一般式(1)の、R及び X^- と同義である。 R_4 は一般式(2B)の R_4 と同義である。

【0094】次に請求項2に係るインクジェット記録用紙について説明する。請求項2に係るインクジェット記録用紙は第4級アンモニウム塩基または第3級アミノ基を有する繰り返し単位を少なくとも2種有するカチオン性ポリマーを含有する。

【0095】ここで用いられる第4級アミノ基を有する繰り返し単位としては請求項1のインクジェット記録用紙で用いられるのと同様の繰り返し単位のものを用いることが出来る。

【0096】また、第3級アミノ基を有する繰り返し単位の例としては例えば以下の具体例を挙げることが出来る。

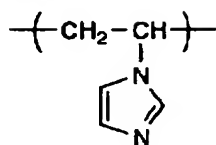
【0097】

【化8】

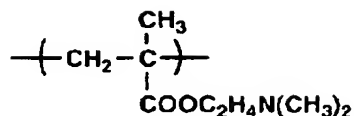
10

20

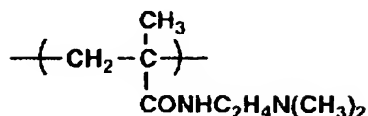
30

19
CM-21

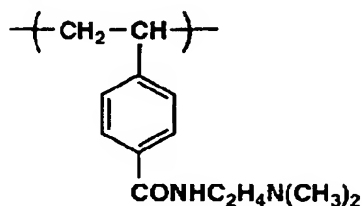
CM-22



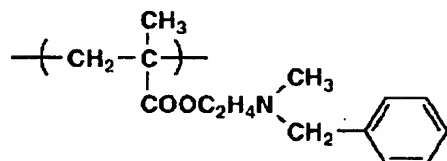
CM-23



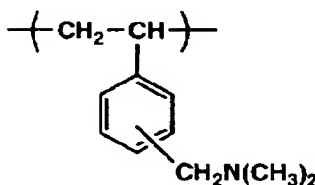
CM-24



CM-25



CM-26



【0098】請求項2に係るインクジェット記録用紙で用いられるカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩基と第3級アミノ基をいずれも有しない繰り返し単位との共重合体であることもできる。そのような第4級アンモニウム塩基と第3級アミノ基をいずれも有しない繰り返し単位の例としては請求項1のインクジェット記録用

紙で用いられるカチオン性ポリマーの共重合可能な単量体から誘導される繰り返し単位を挙げることが出来る。

【0099】表2に請求項2に係るカチオン性ポリマーの具体例を示す。

【0100】

【表2】

ポリマー	CM(1)	CM(2)	Q1	Q2	平均分子量
CP-21	CM-4(30)	CM-9(30)	MMA(20)	EMA(20)	6.6万
CP-22	CM-4(40)	CM-15(40)	EMA(20)	—	8.6万
CP-23	CM-4(20)	CM-15(60)	NBA(20)	—	3.2万
CP-24	CM-4(40)	CM-18(40)	EMA(10)	HEMA(10)	4.3万
CP-25	CM-4(40)	CM-21(30)	NBA(20)	ST(10)	3.6万
CP-26	CM-4(60)	CM-22(20)	NMA(10)	EMA(10)	2.7万
CP-27	CM-4(50)	CM-22(20)	VP(30)	—	3.1万
CP-28	CM-15(45)	CM-16(35)	MMA(10)	EMA(10)	4.6万
CP-29	CM-15(45)	CM-17(25)	MMA(15)	HEMA(15)	3.9万
CP-30	CM-15(60)	CM-18(30)	NBA(10)	—	2.1万
CP-31	CM-15(50)	CM-18(20)	VP(30)	—	1.4万
CP-32	CM-15(60)	CM-21(30)	VP(10)	—	2.6万
CP-33	CM-15(60)	CM-18(20)	CM-21(20)	—	3.5万
CP-34	CM-15(60)	CM-22(30)	NBA(10)	—	4.2万
CP-35	CM-18(50)	CM-21(40)	EMA(10)	—	5.5万
CP-36	CM-18(60)	CM-22(40)	—	—	6.2万

【0101】次に請求項3に係るカチオン性ポリマーについて説明する。請求項3に係るインクジェット記録用紙においては、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーと第3級アミノ基を有するカチオン性ポリマーを同一層に含有する。

【0102】第4級アンモニウム塩基を有するカチオン

性ポリマーの例としては、請求項1のインクジェット記録用紙に用いられるカチオン性ポリマーを挙げることが出来る。

【0103】第3級アミノ基を有するカチオン性ポリマーの例としては、請求項2のインクジェット記録用紙のカチオン性ポリマーにおいて、第3級アミノ基を有する

繰り返し単位から誘導されるポリマーを挙げることができる。

【0104】この第3級アミノ基を有するカチオン性ポリマーは単独重合物または縮合物であっても、他の共重合可能な単量体との共重合であってもよい。

ポリマー	CM	Q1	Q2	平均分子量
CP-37	CM-21(100)	—	—	3.4 万
CP-38	CM-22(100)	—	—	3.9 万
CP-39	CM-23(100)	—	—	6.3 万
CP-40	CM-21(80)	VP(20)	—	3.8 万
CP-41	CM-21(30)	CM-22(40)	HEMA(30)	6.1 万
CP-42	CM-21(70)	AA(30)	—	1.6 万
CP-43	CM-23(80)	HEMA(20)	—	2.5 万
CP-44	CM-23(80)	VP(20)	—	3.8 万
CP-45	CM-26(50)	VP(50)	—	4.7 万
CP-46	CM-26(80)	AA(20)	—	1.8 万

【0107】上記第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーと第3級アミノ基を有するカチオン性ポリマーの比率は概ね1:10~10:1である。

【0108】次に請求項4に係るカチオン性ポリマーについて説明する。請求項4に係るカチオン性ポリマーは水酸基またはアミド基を有するカチオン性ポリマーである。この水酸基またはアミド基はカチオン性基を有する繰り返し単位中に存在していてもよく、また、カチオン性基を有しない繰り返し単位に存在していてもよい。

【0109】水酸基またはアミド基を有する繰り返し単

【0105】表3に請求項3に係る第3級アミノ基を有するカチオン性ポリマーの具体例を示す。

【0106】

【表3】

位はモル比で好ましくは全繰り返し単位中の5モル%以上であることが好ましい。

【0110】請求項4に係るカチオン性ポリマーの具体例としては例えば前記のCP-6、CP-7、CP-8、CP-13、CP-16、CP-17、CP-20、CP-24、CP-41、CP-43が挙げられるが、これ以外にも例えば以下表4に示すポリマーが挙げられる。

【0111】

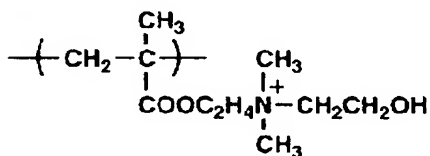
【表4】

ポリマー	CM(1)	CM(2)	Q1	Q2	平均分子量
CP-47	CM-4(50)	CM-27(50)	—	—	7.5 万
CP-48	CM-4(50)	CM-27(30)	HEMA(20)	—	3.3 万
CP-49	CM-21(25)	CM-27(30)	MAA(30)	EMA(25)	1.8 万
CP-50	CM-15(35)	CM-4(50)	HEMA(15)	—	4.7 万
CP-51	CM-15(45)	CM-21(30)	CM-27(25)	—	3.6 万
CP-52	CM-15(50)	CM-27(30)	HEMA(20)	—	2.3 万
CP-53	CM-20(80)	AA(20)	—	—	8.6 万

【0112】

【化9】

CM-27



【0113】本発明の記録用紙は多孔質インク吸収層が構成の異なる2層以上から形成される場合も含む。この場合、多孔質インク吸収層が含有する第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーは全ての多孔質インク吸収層に含まれることが好ましい。

【0114】多孔質インク吸収層が2層以上から形成される場合、それぞれのインク吸収層のカチオン性ポリマーの選択はインクとの組み合わせを最適化することで行

われるが、一般的には色素に対してより染着性の高い傾向のあるカチオン性ポリマーを支持体から離れたインク吸収層に使用するのが、高い濃度を与えかつ経時で色変化が小さいことから好ましい。

【0115】上記請求項1~4に係る記録用紙において、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの使用量は記録用紙1m²当たり0.3~10g、好ましくは0.5~5の範囲である。

【0116】本発明に係るカチオン性ポリマーの平均分子量としては2000~50万の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、1万~20万の範囲である。

【0117】ここで平均分子量とは数平均分子量のことであり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーから求めたポリエチレングリコール換算値を言う。

【0118】また、本発明に係るカチオン性ポリマーを塗布液にあらかじめ添加する場合、均一に塗布液に添加

するのみならず、無機微粒子とともに複合粒子を形成する形で添加してもよい。無機微粒子とカチオン性ポリマーによって複合粒子を作製する方法としては、無機微粒子にカチオン性ポリマーを混合し吸着被覆させる方法、その被覆粒子を凝集させてより高次の複合粒子を得る方法、さらには混合して得られる粗大粒子を分散機によってより均一な複合粒子にする方法などが挙げられる。

【0119】本発明に係るカチオン性ポリマーは概ね水溶性基を有するために水溶性を示すが、例えば共重合成分の組成によって水に溶解しないことがある。製造の容易性から水溶性であることが好ましいが、水に難溶であっても水混和性有機溶媒を用いて溶解し使用することも可能である。

【0120】ここで水混和性有機溶媒とは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド等のアミド類など、水に対して概ね10%以上溶解し得る有機溶媒を言う。この場合、有機溶媒の使用量は水の使用量以下であることが好ましい。

【0121】次に本発明の記録用紙に用いられる支持体について説明する。本発明のインクジェット記録用紙の支持体としては吸水性または非吸水性の支持体を用いることができる。

【0122】吸水性支持体としては、紙支持体が一般的であるが、布あるいは多孔質のフィルム支持体がある。

【0123】非吸水性支持体としてはプラスチック樹脂フィルム支持体、あるいは紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。

【0124】プラスチック樹脂フィルム支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセートフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。これらのプラスチック樹脂フィルムは透明、または半透明なものも使用できる。

【0125】本発明においては、プリント時のコックリングが発生しない非吸水性支持体が好ましく、特に好ましい支持体は紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した支持体であり、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

【0126】以下本発明で特に好ましい支持体である紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

【0127】本発明の支持体に用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプと

してはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び／またはLDPの比率は10～70%が好ましい。

【0128】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0129】紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0130】抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0131】紙の坪量は50～250gが好ましく、特に70～200gが好ましい。紙の厚さは50～210μmが好ましい。

【0132】紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は0.7～1.2g/m²（JIS P 8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS P 8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0133】紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

【0134】紙のpHはJIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0135】次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0136】以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）及び／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0137】特に塗布層側のポリオレフィン層は、ルチ

ルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね1~20%、好ましくは2~15%である。

【0138】ポリオレフィン層中には白地の調整を行うための耐熱性の高い着色顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

【0139】着色顔料としては、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンブルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノブルー等が挙げられる。

【0140】蛍光増白剤としては、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

【0141】紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般には20ポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15~50 μ m、バック層側で10~40 μ mの範囲である。表裏のポリエチレンの比率はインク受容層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表/裏のポリエチレンの比率は厚みで概ね3/1~1/3である。

【0142】更に上記ポリエチレンで被覆紙支持体は以下(1)~(7)の特性を有していることが好ましい。

【0143】(1)引っ張り強さは、JIS P 8113で規定される強度で縦方向が2~30kg、横方向30が1~20kgであることが好ましい。

【0144】(2)引き裂き強度は、JIS P 8116で規定される強度で縦方向が20~300g、横方向が10~250gが好ましい。

【0145】(3)圧縮弾性率は、9.8kN/cm²以上が好ましい。

(4)不透明度は、JIS P 8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85~98%が好ましい。

【0146】(5)白さは、JIS Z 8727で規定されるL^{*}、a^{*}、b^{*}が、L^{*}=80~96、a^{*}=-3~+5、b^{*}=-7~+2であることが好ましい。

【0147】(6)クラーク剛直度は、記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50~300cm³/100である支持体が好ましい。

【0148】(7)原紙中の水分は、中紙に対して4~10%が好ましい。

(8)インク受容層を設ける光沢度(75度鏡面光沢度)は10~90%が好ましい。

【0149】本発明のインクジェット記録用紙は、ポリ50

ビニルアルコールをインク吸収層のバインダーとして用いられるが、このバインダーは本発明のジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含有する本発明の化合物により部分的に架橋されるが、インク吸収層は更にホウ酸及び/またはその塩で架橋されていることが好ましい。

【0150】本発明で用いられる、ホウ酸及び/またはその塩としては、ホウ素原子を中心原子とする酸素酸及び/またはその塩のことを示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸及びそれらの塩が含まれる。

【0151】ホウ酸及び/またはその塩の使用量はポリビニルアルコールの種類、架橋剤の種類、無機微粒子の種類やポリビニルアルコールに対する比率等により変化するが、通常ポリビニルアルコール1g当たり5~500mg、好ましくは10~300mgである。

【0152】ホウ酸及び/またはその塩は、本発明に用いられるインク吸収層形成用水溶性塗布液を塗布する際に、該塗布液中に添加してもよく、あるいはインク吸収層形成用水溶性塗布液(硬膜剤非含有)を塗布・乾燥した後でその溶液をオーバーコートするなどして供給することができる。

【0153】本発明のインクジェット記録用紙は、ホウ酸及び/またはその塩、ジルコニウム元素を含む化合物以外の硬膜剤を含有しても良い。

【0154】硬膜剤は、一般的にはポリビニルアルコールと反応し得る基を有する化合物、あるいはポリビニルアルコールが有する異なる基同士の間を促進するような化合物であり、エポキシ系硬膜剤(ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等)、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒド、グリオキサール等)、活性ハロゲン系硬膜剤(2, 4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-スートリアジン等)、活性ビニル系化合物(1, 3, 5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等)、アルミニウム、イソシアネート化合物等が挙げられる。

【0155】硬膜剤の使用量はポリビニルアルコールの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類やポリビニルアルコールに対する比率等により変化するが、通常ポリビニルアルコール1g当たり5~500mg、好ましくは10~300mgである。

【0156】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層及び必要に応じて設けられるその他の層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することが出来る。

【0157】上記の添加剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エ

ステル類、ポリアタリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭 57-74193 号、同 57-87988 号及び同 62-261476 号に記載の紫外線吸収剤、特開昭 57-74192 号、同 57-87989 号、同 60-72785 号、同 61-146591 号、特開平 1-95091 号及び同 3-13376 号等に記載されている退色防止剤、特開昭 59-42993 号、同 59-52689 号、同 62-280069 号、同 61-242871 号及び特開平 4-219266 号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の pH 調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0158】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層及び下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2 層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を 1 回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0159】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第 2681294 号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0160】本発明のインクジェット記録用紙の記録面の膜面 pH は 3.5 ~ 7.5 が好ましい。膜面 pH が 3.5 未満の場合にはインクジェットで記録した際に染料が析出して金属状に光沢が変化するいわゆるブロンジングを起こしやすい。また、膜面 pH が 7.5 を越えると滲み防止効果が低下する。

【0161】本発明に係る記録面の膜面 pH の測定は J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 49 に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30 秒後に測定した。

【0162】本発明において記録面の膜面 pH は、記録面を形成する塗工液の pH を調整することにより所定の範囲にすることができる。また、記録面を形成した後、適当な pH 調整剤をオーバーコートすることにより所定の範囲にすることもできる。pH 調整剤としては適当な酸やアルカリの水溶液を用いることもでき、この場合、使用する酸やアルカリの種類、濃度は、調整する pH の幅によって適宜選択することができる。

【0163】本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が好

ましく用いられる。

【0164】上記水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤を有する記録液体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0165】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0166】中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0167】その他の水性インクの添加剤としては、例えば、pH 調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤、等が挙げられる。

【0168】水性インク液は記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、通常、0.025 ~ 0.06 N/m、好ましくは 0.03 ~ 0.05 N/m の範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0169】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。なお、実施例中で「%」は特に断りのない限り質量%を示す。

【0170】実施例 1

《インクジェット記録用紙 1 ~ 6 の作製》表 5 に示すカチオン性ポリマーの 15% 水溶液 (pH = 3.2) 100 g に 1 次粒子の平均粒径が約 12 nm の微粒子シリカ（トクヤマ製：QS-20）の 25% 水分散液を 500 g、ついでホウ酸 3.0 g、ホウ砂 0.7 g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次にこの水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製：PVA203）の 10% 水溶液 5 ml およびポリビニルアルコール（ク

ラレ製：PVA245)の6%水溶液290mlを添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液を得た。

【0171】次に、上記のようにして得られた塗布液を、170g/m²の原紙両面をポリエチレンで被覆した紙支持体(厚さ260μm、記録面側のポリエチレン層中に6質量%のアナターゼ型二酸化チタン含有。)上の記録面側に、湿潤膜厚が180μmになるように塗布

記録用紙	カチオン性ポリマー(1)	カチオン性ポリマー(2)
1	CP-5 (100)	---
2	CP-12 (100)	---
3	CP-15 (100)	---
4	CP-12 (50)	CP-15 (50)
5	CP-12 (50)	CP- 5 (50)
6	CP-15 (50)	CP- 5 (50)

カチオン性ポリマーの()の数値は質量比を表す。

【0173】《インクジェット記録用紙1A~6A、1B~6B、1C~6C、1D~6Dの作製》上記のインクジェット記録用紙1~6の塗工面に、表6に示す添加剤として水溶性多価金属イオンの水溶液を固形分付量が200.6g/m²になるようにオーバーコートして乾燥した後、さらに塗工面に硝酸水溶液または水酸化ナトリウ

し、8℃で10秒間冷却した後、30℃の風で60秒間、50℃の風で60秒間、70℃の風で60秒間乾燥した後、25℃、相対湿度50%で調湿し、記録面の膜面pHが5.1のインクジェット記録用紙1~6を得た。

【0172】

【表5】

ム水溶液を均一にスプレー塗布し、膜面pHを4.5±0.2になるように調整してインクジェット記録用紙1A~6A、1B~6B、1C~6C、1D~6Dを作製した。

【0174】

【表6】

オーバーコート液	添加剤	記録用紙
A	硫酸マグネシウム	1A~6A
B	塩化カルシウム	1B~6B
C	ポリ塩化アルミニウム	1C~6C
D	酢酸ジルコニル	1D~6D

ポリ塩化アルミニウム：浅田化学株式会社製 Paho#2S

酢酸ジルコニル：第1稀元素化学工業株式会社製 シルコゾールZA

【0175】得られたインクジェット記録用紙について、しみ、ブロンジング、インク吸収速度を以下の方法で測定した。

【0176】(1) しみ

セイコーエプソン社製インクジェットプリンターPM770Cで、マゼンタのベタプリントを背景として線幅が約0.3mmのブラックラインをプリントし、50℃、相対湿度85%で3日間保存した。保存前後で線幅をマイクロデンシトメーターで測定(反射濃度が最大濃度の50%の部分の幅を線幅とした)し、以下の式で表される値をしみとした。この値が少ないほど浸みが良好であることを示す。

【0177】

画像しみ=(画像保存後の線幅/画像保存前の線幅)

(2) ブロンジング

(1)で用いたインクジェットプリンターで黒のベタ画像をプリントし、23℃、相対湿度80%で1週間保存した後に、プリント画像の状態を目視で観察してブロンジングの発生具合を下記のように評価した。

【0178】

○：ブロンジングが認められない

△：一部でブロンジングが認められる

×：ブロンジングが激しく認められる

(3) インク吸収性

熊谷理機工業株式会社製のBristow試験機II型(加圧式)で接触時間0.04秒における液体転移量(ml/m²)を求めた。

【0179】得られた結果を表7に示す。

【0180】

【表7】

記録用紙		しみ	ブロンジグ	インク吸収性
1	比較例	2.75	○	7.4
1A	比較例	2.09	×	7.6
1B	比較例	2.14	×	7.3
1C	比較例	1.86	×	9.6
1D	比較例	1.70	△	11.5
2	比較例	3.11	○	8.6
2A	比較例	2.26	×	9.2
2B	比較例	2.35	×	9.0
2C	比較例	2.01	×	10.5
2D	比較例	2.14	×	12.1
3	比較例	2.21	○	6.5
3A	比較例	1.96	×	6.2
3B	比較例	1.99	×	7.0
3C	比較例	1.76	×	8.9
3D	比較例	1.82	×	9.3
4	比較例	2.54	○	7.7
4A	比較例	1.84	×	7.9
4B	比較例	1.76	×	8.1
4C	本発明	1.42	○	10.6
4D	本発明	1.32	○	11.5
5	比較例	2.77	○	7.7
5A	比較例	1.56	×	8.1
5B	比較例	1.43	×	8.3
5C	本発明	1.31	○	10.4
5D	本発明	1.25	○	10.9
6	比較例	2.42	○	8.6
6A	比較例	1.27	×	8.8
6B	比較例	1.34	×	9.1
6C	本発明	1.22	○	10.6
6D	本発明	1.16	○	11.7

【0181】表7に示す結果から、カチオン性ポリマーを単独で使用的場合（記録用紙1～3）、オーバーコート液A～Dのいずれを使用しても、しみは改善されるが高温保存でのブロンジグが生じることがわかる。

【0182】これに対して、カチオン性ポリマーを2種併用し、かつオーバーコート液C（ポリ塩化アルミニウム）およびD（酢酸ジルコニル）を使用した場合はブロンジグの発生を伴うことなくしみが改善されることがわかる。ポリマーを2種併用した場合であっても、オーバーコート液A（硫酸マグネシウム）およびB（塩化カルシウム）ではしみは改善されるがブロンジグが発生することがわかる。

【0183】実施例2

実施例1で作製した記録用紙1においてカチオン性ポリマーを表8に示すカチオン性ポリマーに変更して記録用紙10～13を作製した。

【0184】

【表8】

記録用紙	カチオン性ポリマー
10	CP-22
11	CP-26
12	CP-28
13	CP-32

【0185】更に実施例1の記録用紙1A、1B、1C、1Dを作製したのと同様に表6に示す添加剤として水溶性多価金属イオンの水溶液をオーバーコートしてインクジェット記録用紙10A～13A、10B～13B、10C～13C、10D～13Dを作製した。

【0186】実施例1と同様に評価して表9に示す結果を得た。

【0187】

【表9】

記録用紙		しみ	ブロンジグ	インク吸収性
10	比較例	2.46	○	8.2
10A	比較例	1.62	×	9.6
10B	比較例	1.50	×	9.2
10C	本発明	1.36	○	10.0
10D	本発明	1.42	○	11.4
11	比較例	2.76	○	7.5
11A	比較例	2.06	×	7.7
11B	比較例	1.95	×	8.0
11C	本発明	1.49	○	10.4
11D	本発明	1.55	○	11.1
12	比較例	2.31	○	8.0
12A	比較例	1.60	×	8.3
12B	比較例	1.72	×	8.6
12C	本発明	1.42	○	10.1
12D	本発明	1.36	○	11.5
13	比較例	2.96	○	7.4
13A	比較例	2.01	×	7.6
13B	比較例	1.92	×	8.0
13C	本発明	1.74	○	10.9
13D	本発明	1.46	○	12.7

【0188】表9に示す結果から、本発明の第4級アンモニウム塩基または第3級アミノ機を有する繰り返し単位を少なくとも2種有するカチオン性ポリマーを使用し、オーバーコート液CおよびDを用いたときのみブロンジグの発生を抑制ししみみを改善できることがわかる。

20 【0189】実施例3

実施例1で作製した記録用紙1においてカチオン性ポリマーを表10に示すカチオン性ポリマーに変更して記録用紙20～23を作製した。

【0190】

【表10】

記録用紙	カチオン性ポリマー(1)	カチオン性ポリマー(2)
20	CP-3 (50)	CP-37 (50)
21	CP-3 (50)	CP-38 (50)
22	CP-4 (50)	CP-37 (50)
23	CP-4 (50)	CP-38 (50)

【0191】更に実施例1の記録用紙1A、1B、1C、1Dを作製したのと同様に表6に示す添加剤として水溶性多価金属イオンの水溶液をオーバーコートしてインクジェット記録用紙20A～23A、20B～23B、20C～23C、20D～23Dを作製した。

【0192】実施例1と同様に評価して表11に示す結果を得た。

【0193】

【表11】

記録用紙		しみ	ブロンジング	インク吸収性
20	比較例	3.65	○	7.0
20A	比較例	2.01	×	7.2
20B	比較例	1.87	×	7.8
20C	本発明	1.72	○	9.6
20D	本発明	1.77	○	11.0
21	比較例	3.40	○	8.4
21A	比較例	2.11	×	8.7
21B	比較例	2.06	×	8.7
21C	本発明	1.97	○	10.3
21D	本発明	1.85	○	11.6
22	比較例	3.80	○	8.0
22A	比較例	2.15	×	8.5
22B	比較例	2.02	×	8.8
22C	本発明	1.84	○	10.3
22D	本発明	1.73	○	12.1
23	比較例	3.52	○	7.5
23A	比較例	2.03	×	7.9
23B	比較例	1.97	×	8.6
23C	本発明	1.72	○	10.6
23D	本発明	1.65	○	11.7

【0194】表11に示す結果から、本発明の第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーと第3級アミノ機を有するカチオン性ポリマーを組み合わせ使用し、オーバーコート液CおよびDを用いたときのみブロンジングの発生を抑制ししみみを改善できることがわかる。

【0195】実施例4

実施例1で作製した記録用紙1においてカチオン性ポリマーを表12に示すカチオン性ポリマーに変更して記録用紙30～33を作製した。

【0196】

【表12】

記録用紙	カチオン性ポリマー
30	CP-6
31	CP-16
32	CP-17
33	CP-48

20 【0197】更に実施例1の記録用紙1A、1B、1C、1Dを作製したのと同様に表6に示す添加剤として水溶性多価金属イオンの水溶液をオーバーコートしてインクジェット記録用紙30A～33A、30B～33B、30C～33C、30D～33Dを作製した。

【0198】実施例1と同様に評価して表13に示す結果を得た。

【0199】

【表13】

記録用紙		しみ	ブロンジング	インク吸収性
30	比較例	2.31	○	7.6
30A	比較例	1.84	×	8.8
30B	比較例	1.72	×	9.4
30C	本発明	1.51	○	10.7
30D	本発明	1.44	○	13.4
31	比較例	2.47	○	7.0
31A	比較例	1.89	×	7.9
31B	比較例	1.66	×	8.4
31C	本発明	1.43	○	10.2
31D	本発明	1.27	○	12.3
32	比較例	2.38	○	7.0
32A	比較例	1.72	×	8.0
32B	比較例	1.65	×	8.2
32C	本発明	1.51	○	9.8
32D	本発明	1.42	○	11.1
33	比較例	2.69	○	7.5
33A	比較例	1.60	×	7.9
33B	比較例	1.49	×	8.2
33C	本発明	1.45	○	10.4
33D	本発明	1.31	○	12.1

【0200】表13に示す結果から、本発明の水酸基またはアミド基を有するカチオン性ポリマーを使用し、オーバーコート液CおよびDを用いたときのみブロンジングの発生を抑制ししみみを改善できることがわかる。

【0201】実施例5

実施例1～実施例4の記録用紙を作製した塗布液を表1

4に示すように組み合わせ、実施例1で使用した支持体上に表14に示す湿潤膜厚で塗布して記録用紙40～45を組み合わせる2層構成のインクジェット記録用紙を作製した。

【0202】

【表14】

記録用紙	下層用の塗布液	上層用の塗布液
41	記録用紙1の塗布液(100)	記録用紙3の塗布液 (80)
42	記録用紙2の塗布液(100)	記録用紙3の塗布液 (80)
43	記録用紙2の塗布液(100)	記録用紙10の塗布液(80)
44	記録用紙2の塗布液(100)	記録用紙22の塗布液(80)
45	記録用紙2の塗布液(100)	記録用紙16の塗布液(80)

()は湿潤膜厚(μm)を示す。

【0203】ついで実施例1と同様にして、表6に示す添加剤として水溶性多価金属イオンの水溶液をオーバーコートして記録用紙40A～45A、40B～45B、40C～45C、40D～45Dを作製した。

【0204】実施例1と同様に評価して表15に示す結果を得た。

【0205】

【表15】

記録用紙		しみ	ブロンジグ	インク吸収性
40	比較例	1.83	○	6.2
40A	比較例	1.52	×	6.9
40B	比較例	1.45	×	7.1
40C	本発明	1.31	○	8.8
40D	本発明	1.22	○	10.8
41	比較例	1.98	○	8.0
41A	比較例	1.41	×	8.5
41B	比較例	1.32	×	8.8
41C	本発明	1.26	○	10.1
41D	本発明	1.21	○	11.4
42	比較例	2.05	○	6.9
42A	比較例	1.52	×	7.2
42B	比較例	1.47	×	7.4
42C	本発明	1.40	○	8.7
42D	本発明	1.36	○	10.1
43	比較例	2.24	○	7.4
43A	比較例	1.51	×	8.2
43B	比較例	1.40	×	8.0
43C	本発明	1.31	○	10.2
43D	本発明	1.36	○	10.8
44	比較例	2.20	○	7.3
44A	比較例	1.40	×	7.7
44B	比較例	1.30	×	8.0
44C	本発明	1.22	○	9.8
44D	本発明	1.26	○	10.3
45	比較例	2.03	○	7.1
45A	比較例	1.33	×	7.3
45B	比較例	1.25	×	8.0
45C	本発明	1.23	○	10.0
45D	本発明	1.23	○	10.2

【0206】表15に示す結果から、多層構成であっても本発明に係るカチオン性ポリマーと分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含有する化合物を用いることによりブロンジグを発生させることなくしみを改良することが出来る。

【0207】

【発明の効果】本発明により、ブロンジグを悪化させることなく水溶性染料に対してプリント後の保存中のしみや耐水性を改良し、またブロンジグを悪化させることなくインク吸収速度を改良したインクジェット記録用紙を提供することができた。